PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08F 220/12, C09J 133/08, B32B 27/30 // (C08F 220/12, 220:18, 220:14)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/23656

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

4. Juni 1998 (04.06.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/06424

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. November 1997

(18.11.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 49 383.8

29. November 1996 (29.11.96) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAMES, Burkhardt [DE/DE]; Apostelstrasse 29, D-56567 Neuwied (DE). SCHUMACHER, Karl-Heinz [DE/DE]; Am Bürgergarten 30, D-67433 Neustadt (DE). BARWICH, Jürgen [DE/DE]; Triftbrunnenweg 42b, D-67434 Neustadt (DE). FRICKE, Hans-Joachim [DE/DE]; An Herrgottsacker 2a, D-67246 Dirmstein (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: LAMINATION ADHESIVES

(54) Bezeichnung: KASCHIERKLEBSTOFFE

(57) Abstract

Polymer composed of 5-95 wt% of a mixture of at least one C_2 - C_4 alkyl acrylate and at least one C_6 - C_{12} alkyl acrylate (monomers a); 5-30 wt% ethylenically unsaturated compounds with a glass transition temperature above 0 °C which, apart from the ethylenically unsaturated group, have no further functional groups (monomers b); 0-10 wt% ethylenically unsaturated compounds with at least one acid group or acid anhydride group (monomers c); and 0-60 wt% of additional ethylenically unsaturated compounds (monomers d). The indications of weight are given with reference to the emulsion polymer.

(57) Zusammenfassung

Polymerisat aufgebaut aus: 5 bis 95 Gew.—% eines Gemisches aus mindestens einem C_2 – C_4 –Alkyl–acrylat und mindestens einem C_6 bis C_{12} Alkyl–acrylat (Monomere a), 5 bis 30 Gew.—% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 0 °C, welche, abgesehen von der ethylenisch ungesättigten Gruppe, keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten (Monomere b), 0 bis 10 Gew.—% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit mindestens einer Säure– oder Säureanhydridgruppe (Monomere c) und 0 bis 60 Gew.—% weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere d), wobei die Gewichtsangaben auf das Emulsionspolymerisat bezogen sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

\mathbf{AL}	∧lbanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina .	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
$\mathbf{B}\mathbf{B}$	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ТJ	Tadschikistan
\mathbf{BE}	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
\mathbf{BF}	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	OD	Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	$\mathbf{U}\mathbf{Z}$	Usbekistan
$\mathbf{C}\mathbf{G}$	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen	211	Zimoabwe
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	\mathbf{SG}	Singapur		
					•		

WO 98/23656 PCT/EP97/06424

Kaschierklebstoffe

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Polymerisate aufgebaut aus

- 5 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus mindestens einem C_2 bis C_4 -Alkylacrylat und mindestens einem C_6 bis C_{12} -Alkylacrylat (Monomere a),
- 5 bis 30 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 0°C, welche, abgesehen von der ethylenisch ungesättigten Gruppe, keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten (Monomere b)
- 0 bis 10 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit mindestens einer Säure- oder Säureanhydridgruppe (Monomere C) und
 - 0 bis 60 Gew.-% weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere d),
- 25 wobei die Gewichtsangaben auf das Polymerisat bezogen sind.

Des Weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der Polymerisate als Klebstoffe, insbesondere als Kaschierklebstoffe, d.h. zur Herstellung von Laminaten.

30

- Die Verwendung von wäßrigen Polymerdispersionen als Klebstoffe für die Herstellung von Laminaten, d.h. als Kaschierklebstoffe ist z.B. aus EP-A-6 224 34 oder WO 92/122 13 bekannt.
- 35 An Kaschierklebstoffe werden in der Praxis eine Vielzahl von unterschiedlichen Anforderungen gestellt. Z.B. ist gewünscht, daß Kaschierklebstoffe universell einsetzbar sind, d.h. sie sollen sich gleichermaßen für die Verklebung von unterschiedlichen Polymerfolien, z.B. aus Polyethylen (PE), orientiertem Propylen
- 40 (OPP), Polyamid (PA) oder Polyethylenterephthalat (PETP) miteinander und auch für Verklebung von Polymerfolien mit Papier oder insbesondere auch mit Aluminiumfolien oder metallisierten Polymerfolien eignen.

Die Kaschierklebstoffe sollen zu Substraten eine gute Haftung aufweisen und nach der Kaschierung eine hohe Festigkeit der erhaltenen Laminate (Folienverbunde) bewirken.

5 Da die Folienverbunde oft transparent sind, müssen die Kaschierklebstoffe auch frei sein von feinem Koagulat sowie alterungs-, lichtbeständig und schaumarm sein.

Die Verarbeitung in den Kaschieranlagen setzt eine hohe Scher
10 stabilität und gute Fließeigenschaften voraus. Darüberhinaus sind zur Vermeidung von Lösemittelabfällen und -emissionen grundsätzlich wäßrige Systeme gewünscht.

Insbesondere gewünscht ist eine hohe Sofortfestigkeit der herge15 stellten Verbunde. Eine hohe Sofortfestigkeit (Schälfestigkeit,
gemessen unmittelbar nach der Herstellung des Verbundes) bietet
den Vorteil, daß der Folienverbund rasch weiterverarbeitet werden
kann. Diese Weiterverarbeitung kann die Herstellung eines Tripelverbundes ausgehend vom Zweifachverbund sein oder die weitere
20 Konfektionierung des Verbundes (Schneiden, Stanzen, Falten, Sie-

Die bisher bekannten wäßrigen Polymerdispersionen erfüllen die an Kaschierklebstoffe gestellten Anforderungen noch nicht in aus-

25 reichendem Maße. Insbesondere ist die Sofortfestigkeit der Folienverbunde zu niedrig.

Demgemäß wurde das oben definierte Polymerisat und die Verwendung des Polymerisats bzw. der wäßrigen Dispersion des Polymerisats 30 als Klebstoff für die Herstellung von Laminaten, d.h. als Kaschierklebstoff gefunden.

Das erfindungsgemäße Polymerisat ist aus den eingangs definierten Monomeren a) bis d) aufgebaut.

35

geln).

Bei den Monomeren a) handelt es sich um ein Gemisch aus mindestens einem C_2 - bis C_4 -Alkylacrylat und mindestens einem C_6 - C_{12} Alkylacrylat.

40 Als C_2 - bis C_4 -Alkylacrylat ist insbesondere n-Butylacrylat und Ethylacrylat zu nennen. Besonders bevorzugt ist n-Butylacrylat.

Als C_6 - bis C_{12} -Alkylacrylat kommen z.B. n-Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl, Decyl- oder Dodecylacrylat in Betracht.

45

Bevorzugt sind C₈-Alkylacrylate, insbesondere 2-Ethylhexylacrylat.

Der Anteil des C₂- bis C₄-Alkylacrylats beträgt vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 75 und ganz besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% und der Anteil der C₆-C₁₂ Alkylacrylate beträgt vorzugsweise 90 bis 10 Gew.-%, besonders bevor-5 zugt 25 bis 80 und ganz besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, wobei die Gewichtsangaben jeweils auf die Gesamtmenge der Monomeren a) bezogen sind.

Monomere a) haben eine Glasübergangstemperatur unterhalb 0°C.

10

Bei Monomeren b) handelt es sich um Monomere, welche neben der ethylenisch ungesättigten Gruppe keine weitere funktionelle Gruppe, d.h. keine Hydroxy-, Säure-, Säureanhydrid-, Nitro-, oder primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder Epoxygruppen enthalten. Monomere b), d.h. die Homopolymere der Monomeren b), haben eine Glasübergangstemperatur oberhalb 0°C, vorzugsweise oberhalb 15°C.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren läßt sich nach üblichen 20 Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

Als Monomere b) zu nennen sind z.B. C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylate,

25 Vinylester von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren,

Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten

Nitrile, Vinylhalogenide, sofern sie die oben angegebene Glasübergangstemperatur haben.

30 Geeignete (Meth)acrylsäurealkylester sind insbesondere Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylmethacrylat und tertiär-Butylacrylat.

Bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat und Butylmeth-35 acrylat.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyllaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat.

40

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, α - und p-Methylstyrol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

merisats.

4

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

5 Monomere c) sind z.B. ethylenisch ungesättigte Monomere mit Carbonsäuregruppen wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, ethylenisch ungesättigte Säureanhydride oder Halbester, wie Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäurebzw. Fumarsäurehalbester im Polymer enthalten sein. Monomere mit Sulfonsäureoder Sulfonatgruppen sind keine zwingenden Bestandteile des erfindungsgemäßen Poly-

Weitere Monomere d) können beliebiger Art sein. Bevorzugt genannt seien z.B. C_1 - bis C_{10} -Hydroxyalkyl (meth) acrylate oder unter

15 Monomere b) aufgeführte Monomere mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C.

Das erfindungsgemäße Polymerisat besteht vorzugsweise aus

20 65 bis 95 Gew.-% Monomere a)
5 bis 25 Gew.-% Monomere b)
0 bis 10 Gew.-% Monomere c)
0 bis 10 Gew.-% Monomere d)

25 und besonders bevorzugt aus

65 bis 92,5 Gew.-% Monomere a)
5 bis 25 Gew.-% Monomere b)
2,5 bis 10 Gew.-% Monomere c)
30 0 bis 10 Gew.-% Monomere d)

Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint

35 temperature") bestimmen.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren liegt bevorzugt unter 60°C, insbesondere beträgt sie -50 bis +60°C, besonders bevorzugt -30 bis +40°C und ganz besonders bevorzugt -30 bis +20°C.

Die Herstellung des Polymeren erfolgt vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

45 Die Herstellung kann jedoch z.B. auch durch Lösungspolymerisation und anschließende Dispergierung in Wasser erfolgen.

5

Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

5 Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vor-10 zugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten 15 miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest; C8-20 bis C36), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C4- bis C9), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C_8 - bis C_{12}), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C_{12} - bis C_{18}), von 25 ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C4bis C_9), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C_{12} - bis C_{18}) und von

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen 30 Formel II

Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C9 - bis C18).

35

worin R^5 und R^6 Wasserstoff oder C_4 - bis C_{14} -Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetall-

40 ionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten \mathbb{R}^5 , \mathbb{R}^6 lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei \mathbb{R}^5 und \mathbb{R}^6 nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei

45 Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R^5 ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R^6 Wasserstoff oder R^5 ist. Häufig werden

technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew. % des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax[®] 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

5 Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

Handelsnamen von Emulgatoren sind z.B. Dowfax® 2 A1, Emulan® 10 NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 15 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure,

20 z.B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z.B. tert-Butylhydroperoxid.

Geeignet sind insbesondere sogenannte Reduktions-, Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.

25

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischem Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

30 Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

Bei der Reduktionskomponent handelt es sich z.B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natrium-

- 35 hydrogensulfit, Alkalisalze der Dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde
 und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die RedOx-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metall-
- 40 verbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II) sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natrium-

45 disulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z.B. die Reduktionskomponente, können auch

7

Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wäßriger Lösungen 5 eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene 15 Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z.B. in Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die die Molmasse verringert

- 20 wird. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethanol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan. Der Anteil dieser Regler kann im Falle der Verwendung als Klebstoff für die Verbundfolienkaschierung insbesondere 0,05
- 25 bis 0,8 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren betragen. Im Falle der Verwendung als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung ist die Mitverwendung eines Reglers weniger bevorzugt. Die Regler enthalten keine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte
- 30 Gruppe. Die Regler bewirken einen Abbruch der Polymerisationskette und werden daher endständig an die Polymerketten gebunden.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl

- 35 nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließ-lich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden.
- 40 Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren
- 45 in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisations-

8

zone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z.B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radika5 lischen wäßrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß
zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann
sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als
auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen
wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise
10 eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur
des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur
ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

20 Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wäßrige Dispersionen 25 des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Fest30 stoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger
35 Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen Zeitpunkt
40 erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität

Das erfindungsgemäße Polymerisat kann als Klebstoff, z.B. Haftklebstoffe verwendet werden. Bevorzugt wird das Polymerisat in 45 Form seiner wäßrigen Dispersion verwendet.

angestrebten Teilchengrößenverteilung.

Die erfindungsgemäße Dispersion eignet sich insbesondere als Kaschierklebstoff zum Verkleben von großflächigen Substraten, d.h. zur Herstellung von Laminaten.

- 5 Der Dispersion kann für die Verwendung als Klebstoff, insbesondere Kaschierklebstoff weitere übliche Zusatzstoffe, z.B. Netzmittel, Verdicker, Schutzkolloide, Lichtschutz-Stabilisatoren, Biozide enthalten.
- 10 Das erfindungsgemäße Polymerisat bzw. die Dispersion benötigt nicht den Zusatz von weichmachenden Harzen (Tackifiern) von Weichmachern und auch nicht den Zusatz von Vernetzern, sonstigen Reaktivkomponenten oder Mischungskomponenten um die gewünschten Eigenschaften bei der Verwendung als Klebstoff zu erreichen.
- Bei der Verwendung als Kaschierklebstoff wird die erfindungsgemäße Dispersion auf die großflächigen Substrate vorzugsweise mit einer Schichtdicke von 0,1 bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 7 g/m² z.B. durch Rakeln, Streichen etc. aufgetragen.
- Nach kurzer Zeit zur Ablüftung der Dispersionswasser (vorzugsweise nach 1 bis 60 Sekunden) kann die das beschichtete Substrat dann mit einem zweiten Substrat kaschiert werden, wobei die Temperatur z.B. 20 bis 200, vorzugsweise 20 bis 70°C und der 25 Druck z.B. 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 20 N/m² betragen kann.
- Als Substrate eignen sich z.B. Polymerfolien, insbesondere aus Polyethylen, orientiertem Polypropylen, Polyamid, Polyethylenterephthalat, Polyacetat, Zellglas, mit Metall (z.B. Aluminium beschichtete (bedampfte) Polymerfolien (kurz: metallisierte Folien) oder auch Papier, Karton oder Metallfolien, insbesondere aus Aluminium. Die genannten Folien können auch z.B. mit Druckfarben bedruckt sein.
- 35 Das erfindungsgemäße Polymerisat bzw. die Dispersion kann als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung und bevorzugt als Klebstoff für die Verbundfolienkaschierung verwendet werden.
- Bei der Glanzfolienkaschierung werden Papier oder Karton mit 40 transparenten Polymerfolien verklebt.
- Bei der Verbundfolienkaschierung können die obengenannten Substrate (jedoch kein Papier oder Karton) miteinander verklebt werden. Unterschiedliche Polymerfolien können z.B. miteinander 45 verklebt werden. Besonders gute Ergebnisse werden bei der Ver-

WO 98/23656 PCT/EP97/06424

10

klebung von Polymerfolien mit Metallfolien, z.B. Aluminium, oder metallisierten Folien erzielt.

Es ist ein Vorteil der Erfindung, daß unterschiedlichste

5 Substrate miteinander verklebt, d.h. kaschiert werden können,
wobei die erfindungsgemäße Dispersion eine gute Haftung an den
Substraten aufweist und eine hohe Festigkeit des verklebten Verbundes bewirkt. Insbesondere ist die Sofortfestigkeit sehr hoch,
wodurch z.B. eine schnelle Weiterverarbeitung ermöglicht wird.

10

Beispiele

I Herstellung von Emulsionspolymerisaten

15 Die Herstellung erfolgte gemäß folgender allgemeinen Vorschrift:

Die Vorlage (Zusammensetzung s. Tabelle 1) wurde auf 85°C (Innentemperatur) aufgeheizt. Danach wurde Zulauf 1 und Zulauf 2 gestartet.

20

Zulauf 2 bestand aus 3,0 g Natriumperoxodisulfat (Initiator) in 39,9 g Wasser

Zulauf 1 enthielt die emulgierte Monomerenmischung. Die Zusammen-25 setzung des Zulaufs 2 ist ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Zulauf 1 wurde in 3 h zudosiert. 20 % des Zulauf 2 wurde in 10 min, der Rest in 2 h 50 min (Fahrweise 1) oder in 3 h 20 min (Fahrweise 2) zugegeben. Nach Ende der Zuläufe wurde bei 85°C eine 30 halbe Stunde auspolymerisiert.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Emulsionspolymerisate 1 bis 13 ist in Tabelle 2 angegeben.

35

40

11

Zusammensetzung der Vorlage und des Zulauf 1 Tabelle 1:

Zulauf 1	!!	!!	!!	, ,							
Styrolsaat Styrolsaat H ₂ O 10% in 33% in [g]	olsaat in	H ₂ C [g]		NLS 15% in	IRA 60% in	DOW 45% in	Ar. 15% in	t-DMK 100%	DVB 100%	Monomere 100% [g]	Fahr- weise
Wasser [g] Wasser [g]				Wasser [g]	Wasser [g]	Wasser [g]	Wasser [g]	[6]	[6]		or the called a second
450	450	450		13,3	6,7	14,4		2	1	1000	7
444	44	449	449,2	13,3	6,7	14,4		2		1000	1
448,2	448	448	, 2	13,3	6,7	14,4		2,5		1000	1
7,744	447	447	, 7	13,3	6,7	14,4		1,8		1000	1
447,8	447,	447,	80	13,3	6,7	14,4		2		1000	1
7,74	447,	447,	7	13,3	6,7	14,4		1,8		1000	1
7,724	447	447	,7	13,3	2'9	14,4		1,8		1000	₽
418,	418	418	9,		2'9	14,4	53,3	1,8		1000	1
447,4	447	447	, 4	13,3	6,7	14,4		1,8		1000	1
7,724	447	447	7,	13,3	6,7	14,4		1,8		1000	₩-1
. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1.	77	44	1,7	13,3	6,7	14,4		0,22		1000	1
7 7 7	77	44	447,7	13,3	6,7	14,4		0,22		1000	-
. 77	. 55	44.	447,7	13,3	6,7	14,4	1	0,22		1000	+1

Abkürzungen

Dowfax 2A1 Dow: Natriumlaurylsulfat NLS:

Arylsulfonat Ar.: Lumiten IRA

IRA:

t-DMK: t-Dodecylmercaptan DVB: Divinylbenzol

12

Tabelle 2: Zusammensetzung der Emulsionspolymerisate in Gew.-%

	AS	IS	GMA	HEA	BA	MA	MMA	EHA	S
	3				26	5	8	28	
2	3		0,5	5'0	51	10	7	28	
3	3				26		8	28	5
4	3				26		10	28	3
ય	3				51			33	13
9	3				46			38	13
7	3				43			41	13
80	3				46			38	13
6	3				97	13		3.8	
10	3				51			33	13
11	8				51			33	13
12*	3							84	13
13*	3				84			1	13

* zum Vergleich

Abkürzungen AS: Acrylsäure

MA: Methylacrylat

Ithaconsäure MMA: Methylmethacrylat Glycidylmethacrylat EHA: Ethylhexylacrylat

HEA: 2-Hydroxyethylacrylat S:

GMA:

IS:

Styrol

3A: n-Butylacrylat

II Anwendungstechnische Prüfungen

A) Verbundfolien

5

Herstellung der Verbundfolien und Bestimmung der Schälfestigkeit

Die Dispersionen der Emulsionspolymerisate wurden mit einer Trockenschichtdicke von 2-3 g/m² auf verschiedene auf 50°C

10 erwärmte Folien (Polyethylenterephthalat: PETP; Polyamid: PA; Polypropylen (corona-vorbehandelt): PP, Aluminium: Alu) gerakelt, und nach 20 Sekunden mit einer Polyethylenfolie, corona-vorbehandelt (PE) kaschiert. Anschließend wurden die erhaltenen Folienverbunde 1 Tage bei Raumtemperatur und Normalklima gelagert und danach in 15 mm breite Streifen zerschnitten. Diese Streifen wurden dann bei 23°C im Winkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 100 m/min abgezogen. Es wurde die Schälkraft in N bei den 15 mm breiten Streifen bestimmt. Ergebnisse finden sich in Tabelle 3.

20

Tabelle 3: Schälfestigkeiten in N/15 mm

Í	Polymerisat	PETP/PE	PA/PE	PP/BE	Alu/PE	PETP/Alu	metall.PETP/PE*
	1	3,1	2,4	2,3	3,3	3,5	
25	2	2,8	2,5	2,2	3,2	3,3	3,3
	3	2,7	3,0	2,8	4,5	4,0	3,2
,	4	3,8	3,7	3,0	4,5	5,1	3,1
	5	3,1	3,0	2,4	4,7	4,0	2,9
30	6	2,3	3,2	2,4	3,0	3,4	2,5
	7	2,8	3,0	2,7	3,7	3,7	2,3
	8	2,9	3,0	2,5	3,8	3,3	3,0
	9	3,2	3,2	2,3	3,8	3,0	2,7
2.5	10	2,5	2,6	2,0	3,7	2,2	1,4
35	11	2,9	3,3	2,7	3,8	3,6	3,1
	12	0,5	0,6	0,7	1,3	1,3	0,6
	13	2,2	2,5	2,1	3,1	3,8	1,8

* mit Metall bedampfte PETP-Folie

40

Bestimmung der Sofortfestigkeit

Als Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersionen ist auch eine hohe Sofortfestigkeit der hergestellten Verbunde zu sehen. Diese hohe 45 Sofortfestigkeit (Schälfestigkeit, gemessen unmittelbar nach der Herstellung des Verbundes) bietet den Vorteil, daß der Folienverbund rasch weiterverarbeitet werden kann. Diese Weiterver-

14

arbeitung kann die Herstellung eines Tripelverbundes ausgehend vom Zweifachverbund sein oder die weitere Konfektionierung des Verbundes (Schneiden, Stanzen, Falten, Siegeln). Als Vergleichsbeispiel ist ein 2K-System angeführt, wobei es sich um eine 5 Acrylpolymerdispersion (Acronal® DS 3480) handelt, welche einen Isocyanatvernetzer enthält.

Sofortfestigkeit

10	Polymerisat	PETP/PE	PA/PE	PP/PE	ALU/PE	PETP/ALU
	3	1,5	2,0	2,0	3,0	2,4
	Acronal DS 3480 X	0,2	0,4	0,3	1,4	0,7

15 B) Glanzfolien

Herstellung von Polymerisatdispersionen 14 und 15

312,0 g Wasser

Polymerisat 14

20

Vorlage:

						400	
	0,05 %	5	5,0	đ	Styrolsaat	10,0	%1g
25	Zulauf 1:						
			449,5	g	Wasser		
	0,20	%	13,3	g	Steinapol NLS	15,0	%ig
	0,40	%	8,0	g	Lumiten IRA	50,0	%ig
	0,65	%	14,4	g	Dowfax 2A1	45,0	%ig
30	0,10	%	4,0	g	NaOH	25,0	%ig
	3,00	%	30,0	g	Acrylsäure	100,0	%ig
	56,00	%	560,0	g	n-Butylacrylat	100,0	%ig
	5,00	%	50,0	g	Styrol	100,0	%ig
	8,00	%	80,0	g	Methylmethacrylat	100,0	%ig
35	28,00	%	280,0	g	2-Ethylhexylacrylat	100,0	%ig
	Zulauf 2:						
	0,30	%	3,0	g	Natriumperoxodisulfat	100,0	%ig
			39,9	g	Wasser		

40

45

Fahrweise: Vorlage auf 85°C aufheizen

Bei 85°C Zuläufe gleichzeitig starten

Zulaufzeit: Zulauf 1 in 3 h

Zulauf 2: 20 % in 10 min, Rest in 2 h 50 min Nach Zulauf-Ende 0,5 h bei 85° C Innentemp. auspolym. mit NaOH auf pH = 7-8 stellen

15

Polymerisat 15

Vorlage:

			312,0	g	Wasser		
5	0,05 %	5	5,0	g	Styrolsaat	10,0	%ig
	Zulauf 1:						
			451,6	g	Wasser		
	0,20	ૠ	13,3	g	Steinapol NLS	15,0	%ig
10	0,40	ૠ	8,0	g	Lumiten IRA	50,0	%ig
	0,65	ૠ	14,4	g	Dowfax 2A1	45,0	%ig
	3,00	ૠ	30,0	g	Acrylsäure	100,0	%ig
	56,00	જ	560,0	g	n-Butylacrylat	100,0	%ig
	5,00	%	50,0	g	Styrol	100,0	%ig
15	8,00	જ	80,0	g	Methylmethacrylat	100,0	%ig
	28,00	%	280,0	g	2-Ethylhexylacrylat	100,0	%ig
	Zulauf 2:						
	0,30	%	3,0	g	Natriumperoxodisulfat	100,0	%ig
20			39,9	g	Wasser		

Fahrweise: Vorlage auf 85°C aufheizen

Bei 85°C Zuläufe gleichzeitig starten

Zulaufzeit: Zulauf 1 in 3 h

Zulauf 2: 20 % in 10 min, Rest in 2 h 50 min Nach Zulauf-Ende 0,5 h bei 85° C Innentemp. auspolym. mit NaOH auf pH = 7-8 stellen

Glanzfolienkaschierung mit Karton und Polypropylen (Corona-vor-30 behandelt)

Die vorbehandelte Seite der Polypropylenfolie wurde mit Klebstoff beschichtet. Nach dem Trocknen mit Kaltluft wurde der Karton aufgelegt und mit einer Laborkaschierrolle angerollt. Die zuge-35 schnittenen Kaschierungen wurden in der Rollenpresse gepreßt.

Die Haftung wurde durch Abziehen der Folie vom Karton im Winkel von ca. 180 Grad geprüft.

40 Auswertung: 1 = Vollflächiger Papier- oder Farbausriß

2 = Teilweiser Papier- oder Farbausriß

3 = Gute Haftung mit Adhäsionsbruch Karton oder Folie (AK, AF)

4 = Schwache Haftung mit AK oder AF

45 5 = Keine Haftung auf Karton oder Folie

WO 98/23656 PCT/EP97/06424

16

Zur Bestimmung der Nutstandfestigkeit wurden die kaschierten Proben 24 Stunden nach der obigen Herstellung genutet.

Beurteilung der Nutung:

5

- 1 = Nut ist vollständig in Ordnung
- 2 = Nut ist nur an vereinzelten Stellen leicht
 geöffnet
- 3 = Nut ist an einzelnen Stellen deutlich geöffnet

10 4 = Nut ist vollständig offen

Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

15

	70.07.4.4	F	Haftung		Michigan garaktu -/ Michigan da eta eta eta eta eta eta eta eta eta et	Nutung	
	Poly- merisiert	nach 1 Tag	nach 1 Woche	nach 6 Wochen	nach 1 Tag	nach 1 Woche	nach 6 Wochen
	14	3	2 - 3	2 - 3	1	1	1
)	15	2	2	2	1	1	1

25

30

35

40

WO 98/23656 PCT/EP97/06424

17

Patentansprüche

1. Polymerisat aufgebaut aus

5

- 5 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus mindestens einem C_2 - C_4 -Alkylacrylat und mindestens einem C_6 bis C_{12} Alkylacrylat (Monomere a),
- 5 bis 30 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 0°C, welche, abgesehen von der ethylenisch ungesättigten Gruppe, keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten (Monomere b)
- 0 bis 10 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit mindestens einer Säure- oder Säureanhydridgruppe (Monomere c) und
- 20 0 bis 60 Gew.-% weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere d),

wobei die Gewichtsangaben auf das Polymerisat bezogen sind.

- 25 2. Polymerisat gemäß Anspruch 1, wobei Monomere a) aus 10 bis 90 Gew.-% C_2 - C_4 -Alkylacrylaten und 90 bis 10 Gew.-% C_6 - C_{12} Alkylacrylaten bestehen
- Polymerisat gemäß Anspruch 1 oder 2, aufgebaut aus

```
65 bis 95 Gew.-% Monomere a)
5 bis 25 Gew.-% Monomere b)
0 bis 10 Gew.-% Monomere c)
0 bis 10 Gew.-% Monomere d)
```

- 4. Polymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, aufgebaut aus
- 65 bis 92,5 Gew.-% Monomere a)
 5 bis 25 Gew.-% Monomere b)
 40 2,5 bis 10 Gew.-% Monomere c)
 0 bis 10 Gew.-% Monomere d)

18

5. Polymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, welches durch Emulsionspolymerisation der Monomeren in Gegenwart von 0,05 bis 0,8 Gew.-Teilen eines Reglers, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, hergestellt wird.

5

- 6. Verwendung der Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder der wäßrigen Dispersionen dieser Polymerisate als Klebstoffe
- 10 7. Verwendung der Polymerisate bzw. ihrer wäßrigen Dispersionen gemäß Anspruch 6 als Klebstoffe zur Herstellung von Laminaten
 - 8. Laminate, erhältlich durch Verwendung der Polymerisate bzw. ihrer wäßrigen Dispersionen gemäß Anspruch 6

1.5

- 9. Verfahren zur Herstellung von verklebten Verbunden bzw.
 Laminaten dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrig Dispersion
 eines Polymerisats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 auf
 mindestens eine der zu verklebenden Substratoberflächen auf-
- 20 getragen wird und die Substrate nach Entfernung des Wassers miteinander verklebt werden.

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No PCT/EP 97/06424

A. CLASSIF IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C08F220/12 C09J133/08 B32B27 220:14)	//30 //(C08F220/12,220	:18,
According to	o International Patent Classification(IPC) or to both national class	ification and IPC	//SPANONESSALIS/riggs/games-pythol/SDSsAhishka/MANONESSO
	SEARCHED		Company of the Compan
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classific COSF CO9J B32B	cation symbols)	
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent th	at such documents are included in the fields sea	arched
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data	a base and, where practical, search terms used)	
С. ВОСИМІ	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		CONTROL OF THE PROPERTY OF THE
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
Р,Х	WO 97 11996 A (AVERY DENNISON (April 1997 see examples 16-24,74,77-7	CORP) 3	1-6
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, 14 July 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 18943k, XP002061177 see abstract & JP 09 087 597 A (OJI PAPER K	,	1-6
V Sur	ther decuments are listed in the continuation of hex C	Petent family members are listed	
X Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	I in annex.
"A" docum	ategories of cited documents : nent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the int or priority date and not in conflict wit cited to understand the principle or t	h the application but
"E" earlier	idered to be of particular relevance document but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the	, ,
filing "L" docum	date tent which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or canningly in involve an inventive step when the considered novel or canningly involve an inventive step when the considered novel or canningly involve an inventive step when the considered novel or canningly involve an inventive step when the considered novel or canningly involve invention in the considered novel or canningly involve in the consider	ot be considered to
	n is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an	claimed invention
	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or r means	document is combined with one or n ments, such combination being obvi	nore other such docu-
"P" docum	nent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same pater	nt family
	e actual completion of theinternational search	Date of mailing of the international se	*
	2 April 1998	20/04/1998	
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
}	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Schueler, D	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter, nai Application No

		PCT/EP 97/06424
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Ρ,Χ	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 12, 24 March 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 158253q, XP002061178 see abstract & JP 08 325 307 A (MITSUI TOATSU CHEM.)	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 16, 14 October 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 198091w, XP002061179 see abstract & JP 08 157 799 A (SHOWA HIGHPOLYMER)	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 4, 22 January 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 31138j, XP002061180 see abstract & JP 07 238 201 A (TOA GOSEI KK)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. anal Application No
PCT/EP 97/06424

eation te 97

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr. nales Aktenzeichen PCT/EP 97/06424

a. klassii IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08F220/12 C09J133/08 B32B27/30 220:14)	0 //(C08F220/12,220:	18,
Nach der Int	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	sifikation und der1PK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymboli COBF CO9J B32B	e)	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	veit diese unter die recherchierten Gebiete i	fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	suchbegriffe)
C. ALS WE	SSENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		nouticalistica autonomorphic materia cassa format autonomorphic menticanti altri calle dell'attrati di tratta d
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 97 11996 A (AVERY DENNISON COR 3.April 1997 siehe Beispiele 16-24,74,77-7	P)	16
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 14.Juli 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 18943k, XP002061177 siehe Zusammenfassung & JP 09 087 597 A (OJI PAPER KK)	2,	1-6
		-/	
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besonder "A" Veröffr aber "E" älteres Anme "L" Veröffr scher ande soll o ausg "O" Veröffr eine "P" Veröff	re Kategorien von angegebenen Veroffentlichungen entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist sollt Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer iren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie jeführt) fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veroffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund dieser Veröffentlierfunderischer Tätigkeit beruhend betr "Y" Veröffentlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung mi Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbe Absendedatum des internationalen Ri	at worden ist und mit der ir zum Verständnis des der soder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung ichtung nicht als neu oder auf achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung keit berühend betrachtet teiner oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und in naheliegend ist in Patentfamilie ist
	2.April 1998	20/04/1998	ะเกษาเกษาเกร
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Bevollmächtigter Bediensteter Schueler. D	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interi nales Aktenzelchen
PCT/EP 97/06424

P,X CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 12, 24.März 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 158253q, XP002061178 siehe Zusammenfassung & JP 08 325 307 A (MITSUI TOATSU CHEM.) X CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 16, 14.Oktober 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 198091w, XP002061179 siehe Zusammenfassung & JP 08 157 799 A (SHOWA HIGHPOLYMER)		PCT/E	97/06424
P,X CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 12, 24.März 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 158253q, XPO02061178 siehe Zusammenfassung & JP 08 325 307 A (MITSUI TOATSU CHEM.) X CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 16, 14.Oktober 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 198091w, XPO02061179 siehe Zusammenfassung & JP 08 157 799 A (SHOWA HIGHPOLYMER) X CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 4, 22.Januar 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 31138j, XPO02061180 siehe Zusammenfassung	C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
24.März 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 158253q, XP002061178 siehe Zusammenfassung & JP 08 325 307 A (MITSUI TOATSU CHEM.) CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 16, 14.Oktober 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 198091w, XP002061179 siehe Zusammenfassung & JP 08 157 799 A (SHOWA HIGHPOLYMER) CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 4, 22. Januar 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 31138j, XP002061180 siehe Zusammenfassung	Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
14.Oktober 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 198091w, XP002061179 siehe Zusammenfassung & JP 08 157 799 A (SHOWA HIGHPOLYMER) CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 4, 22.Januar 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 31138j, XP002061180 siehe Zusammenfassung	P,X	24.März 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 158253q, XP002061178 siehe Zusammenfassung	1-6
22.Januar 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 31138j, XP002061180 siehe Zusammenfassung	X	14.Oktober 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 198091w, XP002061179 siehe Zusammenfassung	1-6
	X	22.Januar 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 31138j, XP002061180 siehe Zusammenfassung	1-6

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen
PCT/FP 97/06424

	Annual Control of the		Name and Associated States of the States of		PUI/EP	37/00424
lm Recherchenbericl angeführtes Patentdoku	ht ment	Datum der Veröffentlichung	N	litglied(er) de Patentfamilie	ſ	Datum der Veröffentlichung
WO 9711996	A	03-04-97	AU	7200296	A	17-04-97
AND STAR MOST SPICE SPIC	Pa wangu angga piripin Maliki Alabi Malik Malik Malik	TO ADDR THAT MAY BOYS MAYOR COLD, MEET POOR COLD, TRANS STALL SLAUS LECTOR LOTTER THAN IN		and and while the star first with time	annula deller dintre deller dente yante souce pyrote	Code allice have seen was price yang ages apple habit field about

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)